

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-255974

(13) 公開日 平成10年(1998)9月25日

(51) Int CL⁶
H 05 B 33/14
33/22
C 09 K 11/08

類別記号

P I
H 05 B 33/14
33/22
C 09 K 11/08

Z

審査請求 未請求 開示項の数 9 OL (余 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-52014

(22) 出願日

平成9年(1997)3月6日

特許法第30条第1項適用申請有り 1998年9月7日 社
団法人応用物理学会発行の「1998年(平成10年)秋季第
57回応用物理学学術講演会講演予稿集 No. 3」に
発表

(71) 出願人

新日鐵化学株式会社

京都府京都市中京区新川二丁目31番1号

(71) 出願人

森 宏雄

愛知県名古屋市中川区西日暮1-5-6

(71) 出願人

木谷 康吉

愛知県名古屋市千種区北千種2-1-43

(72) 発明者

山下 浩一

愛知県名古屋市名東区上社5丁目1801番地

(74) 代理人

弁護士 成瀬 駿夫 (外1名)

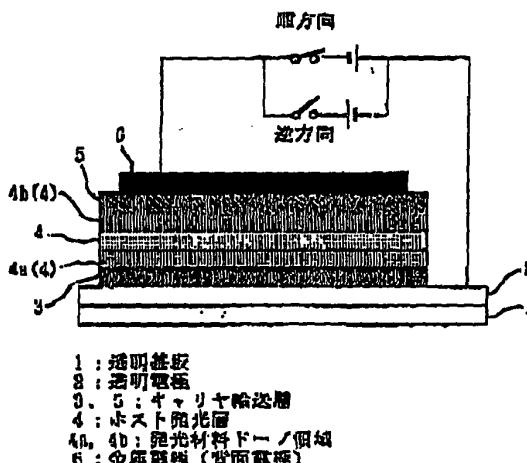
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 双方向電界駆動型有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正第1)

【課題】 1つの電子に対して順方向に限らず、電界を逆方向に印加した場合にも発光することができ、また、順方向と逆方向に電界を印加した場合とによって、互いに異なる光を発光することができる2色発光可能な双方向電界駆動型有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、これら一对の電極間に位置し、各電極から注入される正孔及び電子の再結合により発光する有機發光性物質で形成されたホスト発光層4と、このホスト発光層と各電極間に位置し、各電極から注入される正孔及び電子を輸送できると共にこれらの正孔及び電子を上記ホスト発光層内に効率よく閉じ込めることができ。かつ、発光した光の拡散角大領域において光透過性である一对のキャリヤ輸送層3、5とを備え、また、ホスト発光層の両面側に又はそのいずれか一方の面側に色素化合物からなるゲスト発光材料をドープした2色発光可能な双方向電界駆動型有機電界発光素子である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、これら一对の電極間に位置し、各電極から注入される正孔及び電子の再結合により発光する有機蛍光性物質で形成されたホスト発光層と、このホスト発光層と上記各電極と間に位置し、各電極から注入される正孔及び電子を輸送できると共にこれらの正孔及び電子を上記ホスト発光層内に効率よく閉じ込めることができ、かつ、発光した光の発光極大領域において光透過性である一对のキャリヤ輸送層とを備えていることを特徴とする双方向電界駆動型有機電界発光素子。

【請求項2】ホスト発光層は、キャリヤ輸送層と接するその両面側に又はそのいずれか一方の面側に色素化合物からなるゲスト発光材料がドープされている請求項1に記載の双方向電界駆動型有機電界発光素子。

【請求項3】ホスト発光層の両面側にドープされたゲスト発光材料は、互いに異なる色の色素化合物であり、駆動させる電界の方向により互いに異なる色の光を発光する請求項2に記載の双方向電界駆動型有機電界発光素子。

【発明の特徴と明細書】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、新規な有機電界発光素子に係り、更に詳しくは、一つの素子に順方向及び逆方向の境界を印加することによって、互いに異なる色若しくは同じ色の光を発光することができる双方向電界駆動型有機電界発光素子に関するものである。

【0002】従来のプラウン管に代わるフラットパネルディスプレイの需要の急増に伴い、各種表示素子の開発及び実用化が精力的に進められている。電界発光素子もこうしたニーズに応えるものであり、特に全体が固体の自発光素子であって他のディスプレイにはない高解像度及び高視認性を有することから注目を集めている。

【0003】そして、現在実用化されているものとしては、発光層にZnS/Mn系の無機材料を用いた無機EL、レクトロルミネッセンス素子(無機EL素子)が知られている。しかしながら、この種の無機EL素子においては、発光に必要な駆動電圧が100V以上と高く、このために駆動方法が複雑になって製造コストが高くなるという問題があるほか、青色発光の効率が低くてフルカラー化が困難であるという問題もある。

【0004】これに対して、有機材料を用いた薄膜有機電界発光素子は、その発光に必要な駆動電圧を大幅に低くすることができ、また、各種の発光材料の選択によりフルカラー化の可能性も充分にあり、近年その研究が活発化している。中でも、フルカラー化に際し、色の同調方法は素子応用への人気な研究課題となっている。

【0005】ところで、従来の有機電界発光素子は、ある一定の方向に電界が印加された場合にのみ発光し、1つの素子からは1つの色の光が発光するにすぎない(特

開平5-198378号公報等)。このため、フルカラーディスプレイにおいて、必要な色の3原色である赤、緑、及び青を発光させるためには、それぞれの色の素子を微細にかつ規則正しく並べることが必須になり、従来の素子によっては必要な色の色素数分だけ微細にかつ規則正しく並べることは非常に困難なことであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる観点に基づいて創案されたものであり、その目的とするところは、1つの素子に対して電界を順方向に印加した場合に限らず、電界を逆方向に印加した場合にも発光することができる双方向電界駆動型有機電界発光素子を提供することにある。

【0007】また、本発明は、順方向に電界を印加した場合と逆方向に電界を印加した場合とによって、互いに異なる光を発光することができる2色発光可能な双方向電界駆動型有機電界発光素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極と、これら一对の電極間に位置し、各電極から注入される正孔及び電子の再結合により発光する有機蛍光性物質で形成されたホスト発光層と、このホスト発光層と上記各電極と間に位置し、各電極から注入される正孔及び電子を輸送できると共にこれらの正孔及び電子を上記ホスト発光層内に効率よく閉じ込めることができ、かつ、発光した光の発光極大領域において光透過性である一对のキャリヤ輸送層とを備えている双方向電界駆動型有機電界発光素子である。

【0009】また、本発明は、このような層構成の有機電界発光素子において、そのホスト発光層は、キャリヤ輸送層と接するその両面側に又はそのいずれか一方の面側に色素化合物からなるゲスト発光材料がドープされている双方向電界駆動型有機電界発光素子である。

【0010】更に、本発明は、このような層構成の有機電界発光素子において、そのホスト発光層の両面側にドープされたゲスト発光材料が、互いに異なる色の色素化合物であり、駆動させる電界の方向により互いに異なる色の光を発光する双方向電界駆動型有機電界発光素子である。

【0011】本発明において、素子を構成する層構造については、一般に下記のものが挙げられる。

- ① 透明電極/キャリヤ輸送層/ホスト発光層/キャリヤ輸送層/背面電極
- ② 透明電極/キャリヤ輸送層/(ゲスト発光材料ドープ)/ホスト発光層/キャリヤ輸送層/背面電極
- ③ 透明電極/キャリヤ輸送層/ホスト発光層(ゲスト発光材料ドープ)/キャリヤ輸送層/背面電極
- ④ 透明電極/キャリヤ輸送層/(ゲスト発光材料Aドープ)/ホスト発光層(ゲスト発光材料Bドープ)/キャ

リヤ輸送層／背面電極

⑤ 透明電極／キャリヤ輸送層／（ゲスト発光材料Aドープ）ホスト発光層（ゲスト発光材料Bドープ）／キャリヤ輸送層／背面電極

（但し、上記ゲスト発光材料Aとゲスト発光材料Bとは互いに異なる種類のゲスト発光材料であることを示す。）

【0012】本発明において、上記透明電極は、ホスト発光層で放射された光を効率良く透過するものであるのが好ましく、例えば金、ニッケル等の半導体や、インジウムスズ酸化物（ITO）、酸化スズ、酸化インジウム、酸化鉛アルミニウム、ホリビロール等の透明導電膜等で形成され、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、電解重合法、化学処合法等の方法で形成される。

【0013】そして、この透明電極は、一般に、光透過程の良好なガラス、金属又は樹脂製の板材で形成され、素子の支持板となる透明基板の上に被覆される。このような透明基板としては、具体的には、ソーダガラス、無色ガラス、磷酸系ガラス等のガラス板や、石英、アルミナ等の金属板や、アクリル系樹脂、ステレン系樹脂、ポリカ、ポネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコーン系樹脂等の樹脂板等が挙げられる。

【0014】また、本発明の素子を構成する背面電極としては、一般的には、仕事因数の小さいLi、Na、Mg、Sr、Ag、In、Sn、Zn、Cr、Ca、Al、Mo、Dl等の単純金属薄膜や、2成分、3成分の積層、共蒸着、合金等が用いられるが、正孔及び電子を効率良く有機層に注入できるものであれば、これに限らず、種々のものを用いることができる。この背面電極の成膜方法としては、一般的には、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等が挙げられるが、導膜化できる方法であれば、これに限らず種々の方法を採用することができる。

【0015】更に、本発明で用いるキャリヤ輸送層は、正孔及び電子を各電極から注入できかつ輸送するにとのできる物質であって、正孔又は電子からなるキャリヤをホスト発光層内に効率良く閉じ込めることのできるエネルギー・レベルを持つ物質であるのが好ましい。このキャリヤ輸送層には、一般的には、アミン化合物、ヒドラン化合物、ピラゾリン化合物、シラン化合物、ポルフィリン誘導体、フタロシアニン、ポリビニルカルバゾール、その他芳香族化合物、ポリシラン、無定形ロ型シリコン、無定形セラミックシリコン等が用いられるが、正孔及び電子を効率良く注入・輸送し、かつ、発光した光の発光強度においてできるだけ透明なものであればよく、これらに限定されるものではない。成膜方法としては、蒸着法、スピンドルコート、キャスティング、LB法、電子ビーム蒸着、分子線エピタキシー等の方法を挙げることができる。

が挙げられるが、導膜化できる方法であればこれらに制限されない。

【0016】本発明で用いるホスト発光層は、キャリア輸送層から注入された正孔と電子とがこの層内で効率良く再結合し、生成した励起子のエネルギーを光として発光できる有機性物質であればよく、一般的には、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノン誘導体、ジオキサゾール誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、ペリレン誘導体、ジオキサン誘導体、オキサジアゾール化合物、オキサトリアゾール化合物、無定形ロ型シリコン、その他有機化合物、無機半導体等が挙げられ、好ましくはB-オキシキノリンのアルミニウム錯体等の芳香族化合物が用いられる。

【0017】このホスト発光層としては、好ましくは生成した励起子のエネルギーをゲスト発光材料へ効率良くエネルギー移動する化合物であり、これによってホスト発光層にゲスト発光材料をドープした場合にこのドープされたゲスト発光材料のもつ色の光を効率良く発光させることができ、ドープされたゲスト発光材料の量に応じてゲスト発光材料のもつ色の光やこのゲスト発光材料が発光する色とホスト発光層が発光する色との混合色の光を発光させることができる。

【0018】上記ホスト発光層の成膜方法としては、抵抗加熱蒸着、スピンドルコート、キャスティング、LB法、電子ビーム蒸着、分子線エピタキシー等の方法を挙げることができるが、導膜化できる方法であれば特にこれらに方法に限られないものではない。

【0019】本発明において、上記ホスト発光層には、キャリヤ輸送層と接するその両面側に又はそのいずれか一方の面側に色素化合物からなるゲスト発光材料をドープし、ホスト発光層が発光する色の光を強調したり、あるいは、このホスト発光層による色の光とは別の色のゲスト発光材料に芯づく色の光を発光させたり、更には、ホスト発光層が発光する色とゲスト発光材料が発光する色の混合色を発光せしめることができる。

【0020】このような目的でホスト発光層の両面側若しくはそのいずれか一方の面側にドープされるゲスト発光材料としては、それがホスト発光層で生成した励起子のエネルギーを効率良く受け取るエネルギー・レベルを持ち、かつ、効率良く発光する色素化合物であることが好ましく、具体的には、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノン誘導体、ジオキサゾール誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、ペリレン誘導体、ジオキサン誘導体、オキサジアゾール化合物、オキサトリアゾール化合物、その他有機化合物等を挙げることができる。

【0021】このゲスト発光材料として特に好ましいのは、4-ジシアノメチレン-6-(ロージメタルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ビラン(DCM, 4-di

cyanomethylene-6-(*p*-dimethylaminostyryl)-2-methyl-4H-pyran) 等のビラン誘導体や、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジメチルアミノクマリン(C540, 3-(2-benzothiazoyl)-7-diethylaminocumarin) 等のクマリン誘導体や、その他キナクリドン誘導体、スクアリリウム誘導体、ペリレン誘導体、ビレン誘導体等である。

【0022】これらのゲスト発光材料をホスト発光層の両面側若しくはそのいずれか一方の面側にドープする方法については、特に制限されるものではなく従来より知られている方法を採用することができます。例えば、比較的低分子化合物の場合に一般的に採用される共蒸着方法や、比較的高分子化合物の場合に一般的に採用される混合方法等が挙げられる。

【0023】更に、本発明においては、上で説明した各層の一部又は全部あるいはこれらの層を形成する構成材料の一部又は全部の化合物について、適当な重合性置換基を1つ以上導入し、成膜前、成膜中、あるいは成膜後(成膜後はポリマー化して使用してもよく、これによって形成される一部又は全部の層の耐熱性を改善することができます)。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、添付図面に基づいて、本発明の好適な実施の形態を具体的に説明する。図1に本発明の典型的な双方向電界駆動型有機電界発光素子が示されている。この図1において、透明電極1の上には透明電極2が積層されており、更にこの透明電極2の上に順次キャリヤ輸送層3、ホスト発光層4、キャリヤ輸送層5及び金属電極(背面電極)6がそれぞれ積層されている。

【0025】この図1の双方向電界駆動型有機電界発光素子において、上記ホスト発光層4には、キャリヤ輸送層3及び5と接するその両面側に、それぞれゲスト発光材料がドープされた発光材料ドープ領域4a, 4bが形成されている。

【0026】この図1の双方向電界駆動型有機電界発光素子によれば、透明電極2を陽極とする順方向に電界を印加すると、透明電極2側の発光材料ドープ領域4aにドープされたゲスト発光材料に基づいてその色の光が発光し、反対に、金属電極6を陽極とする逆方向に電界を印加すると、透明電極2側の発光材料ドープ領域4bにドープされたゲスト発光材料に基づいてその色の光が発光するようになっている。

【0027】従って、この図1の双方向電界駆動型有機電界発光素子において、発光材料ドープ領域4a, 4bにそれぞれドープされるゲスト発光材料として、例えばホスト発光層4が発光する色と同じ色の光を発光する材料を用いれば、順方向及び逆方向の双方向に印加される電界に基づいて同じ色の光が強調されて発光し、また、例えば発光材料ドープ領域4a, 4bにそれぞれ別の色のゲスト発光材料をドープすれば、順方向には発光材料

ドープ領域4aにドープされたゲスト発光材料の色の光が発光し、逆方向にはホスト発光材料ドープ領域4bにドープされたゲスト発光材料の色の光が発光し、更に、これら発光材料ドープ領域4a, 4bにドープするゲスト発光材料の量を調整することにより、ドープされたゲスト発光材料に基づく色とホスト発光層4に基づく色との混合色を発光させることもできる。

【0028】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明のが双方向電界駆動型有機電界発光素子をより具体的に説明する。

【0029】実施例1

電子ビーム蒸着法によりガラス基板上に透明電極としてITOを積層した抵抗率15Ω/□及び電極面積2×2mm²のITO付ガラス基板(ミクロ技術製)を用い、また、ターボ分子ポンプによる真空蒸着装置を用いて昇華金属用のセリップデンボードを用いた抵抗加熱方式により、蒸着速度をアルパック製の水晶振動子型膜厚コントローラーで制御しながら、蒸着中の真空度2~3×10⁻⁷torrの条件で上記ITO付ガラス基板のITO層の上に以下の有機薄膜を積層し、更に、その上に背面電極として蒸着法によりアルミニウム(A1)を積層し金属電極を設け、図1に示す積層構造を有する双方向電界駆動型有機電界発光素子を構成した。

【0030】形成された有機薄膜の積層構造は、ITO上のキャリア輸送層がN,N-ジフェニル-N,N-ビス-(3-メチルフェニル)-ジフェニル-4,4-ジアミン(TPD、N,N-diphenyl-N,N-bis-(3-methyl-phenyl)-1,1-diphenyl-4,4-amine)30nmであり、その上のホスト発光層がトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(A1q3、tris(8-hydroxyquinoline)aluminum)60nmであり、このA1q3層にはゲスト発光材料としてそのITO電極側にDCMが、また、金属電極側にC540がそれぞれ1モル%の濃度で20nmの深さまでドープされ、更に、このホスト発光層の上のキャリヤ輸送層がTPD 30nmであった。

【0031】得られた双方向電界駆動型有機電界発光素子について、透明電極を陽極とし、金属電極を陰極とする順方向に26.4V、1.0mAの電界を印加したとき、この素子はDCMに基づく橙色の光を発光し、また、金属電極を陽極とし、透明電極を陰極とする逆方向に26.0V、1.0mAの電界を印加したとき、この素子はC540に基づく緑色の光が放射された。これらの発光スペクトルを図2に示す。

【0032】実施例2

ホスト発光層のA1q3層にゲスト発光材料をドープしなかった以外は、上記実施例1と同様にして双方向電界駆動型有機電界発光素子を作製した。この素子について、実施例1の場合と同様に順方向及び逆方向にそれぞれ電界を印加したところ、この素子は双方と共にA1q

3層に赤く緑色の光を放射した。

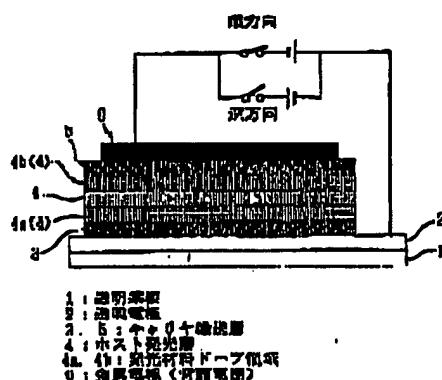
【0033】比較例1

有機電界発光素子の積層構造として、ITO上のキャリア輸送層(TPD) 30nm及びその上の発光層(A1q3) 60nmの2層構造とした以外は、上記実施例と同様にして有機電界発光素子を作製した。この有機電界発光素子について、上記実施例と同様にそれぞれ順方向及び逆方向の電界を印加したところ、順方向ではA1q3層に基づく緑色の光が放射されたが、逆方向の場合には発光の放射は確認されなかつた。

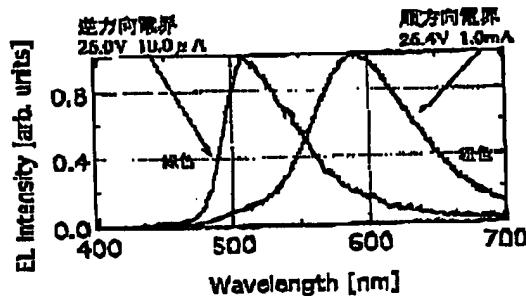
【0034】

【発明の効果】本発明によれば、1つの素子に対して電界を順方向に印加した場合に限らず、電界を逆方向に印加した場合にも発光させることができ、順方向及び逆方向の双方に向かって色の発光をさせることができる双方方向電界駆動型有機電界発光素子を提供することができる。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 森 電穂

愛知県名古屋市中川区西日向1-5-6

(72) 発明者 水谷 原吉

愛知県名古屋市千種区北千種2-1-43

(72) 発明者 尾畠 功治

岐阜県羽島市足近町7丁目606番地

(72) 発明者 今泉 要

愛知県安城市赤松町大字71、キングスコート安城赤松1301